

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-119898

(43)Date of publication of application : 25.04.2000

(51)Int.Cl.

C25D 13/02

(21)Application number : 11-292318

(71)Applicant : SAMSUNG ELECTRO MECH CO LTD

(22)Date of filing : 14.10.1999

(72)Inventor : IN SOKEON
KIM DONG-HUN

(30)Priority

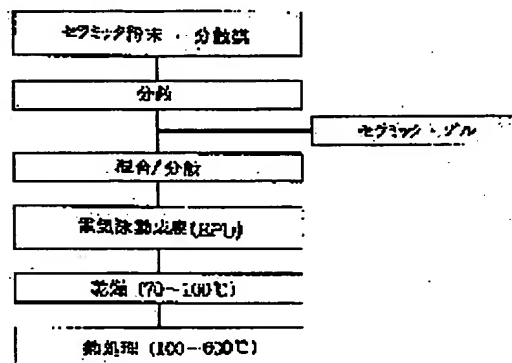
Priority number : 98 9842911 Priority date : 14.10.1998 Priority country : KR

98 104235 14.10.1998 US

99 9927080 06.07.1999 KR

(54) LOW TEMPERATURE FORMATION OF PIEZOELECTRIC/ ELECTROSTRICTIVE FILM TYPE ELEMENT UTILIZING ELECTROPHORESIS DEPOSITION METHOD AND PIEZOELECTRIC/ ELECTROSTRICTIVE FILM TYPE ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezoelectric/electrostrictive film type element into which particles are extremely densely packed by the low-temperature treatment alone.**SOLUTION:** This method comprises a stage of preparing a dispersion mixture containing ceramic constituting raw materials, a stage of preparing a liquid mixture by adding citric acid to this dispersion mixture of ceramic constituting components, a stage of obtaining superfine ceramic oxide powder which having a particle size of $\geq 1 \mu\text{m}$ and having a uniform grain size distribution by non-explosive oxidation-reduction combustion reaction by executing a heat treatment at 100 to 500° C, a stage of preparing a ceramic sol solution dissolved with the ceramic constituting components which are the same or analogous components as the components of the superfine ceramic oxide powder, a stage of mixing and dispersing the dispersion of the superfine ceramic oxide powder and the ceramic sol solution, a stage of forming the piezoelectric/electrostrictive film type element by immersing a substrate into a dispersion mixture composed of the superfine ceramic oxide powder and the ceramic sol solution and executing deposition by an electrophoresis method and a stage of subjecting the piezoelectric/electrostrictive film type element to a heat treatment at 100 to 600° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3213295

[Date of registration] 19.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-119898
(P2000-119898A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000.4.25)

(51) Int.Cl.⁷
C 2 5 D 13/02

識別記号

F I
C 2 5 D 13/02

テーマコード* (参考)

Z

審査請求 有 請求項の数57 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-292318

(22) 出願日 平成11年10月14日 (1999.10.14)

(31) 優先権主張番号 1 9 9 8 - 4 2 9 1 1

(32) 優先日 平成10年10月14日 (1998.10.14)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(31) 優先権主張番号 6 0 / 1 0 4 2 3 5

(32) 優先日 平成10年10月14日 (1998.10.14)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(31) 優先権主張番号 1 9 9 9 - 2 7 0 8 0

(32) 優先日 平成11年7月6日 (1999.7.6)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 591003770

三星電機株式会社

大韓民国京畿道水原市八達區梅庭洞314番
地

(72) 発明者 尹 相▲けおん▼

大韓民国京畿道水原市八達區梅庭洞 三星
2次アパートメント7棟1308号

(72) 発明者 金 東勲

大韓民国京畿道水原市勸善區勸善洞 遊園
アパートメント603棟407号

(74) 代理人 100062144

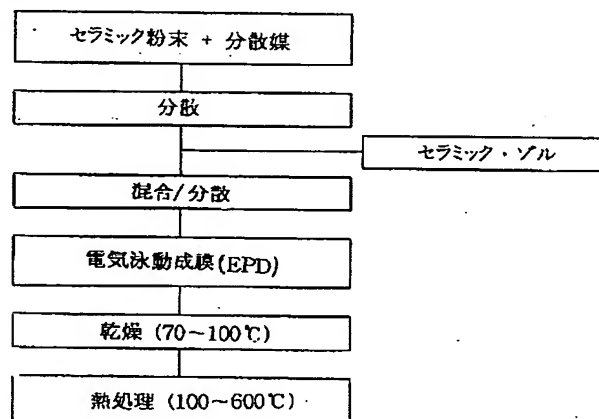
弁理士 青山 蓁 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電気泳動成膜法を利用した圧電/電歪膜型素子の低温形成方法及びその圧電/電歪膜型素子

(57) 【要約】

【課題】 低温処理だけでも粒子が極めて緻密に充填された圧電/電歪膜型素子を提供する。

【解決手段】 セラミック構成原料を含む分散混合物を調製する工程と、セラミック構成成分の分散混合物にクエン酸を添加して混合液を調製する工程と、混合液を100～500℃で熱処理して非爆発的な酸化還元燃焼反応により超微細セラミック酸化物粉末を得る工程と、超微細セラミック酸化物粉末の分散液を調製する工程と、超微細セラミック酸化物粉末と同一又は類似成分のセラミック構成成分の溶解したセラミックゾル溶液を調製する工程と、超微細セラミック酸化物粉末の分散液とセラミックゾル溶液とを混合分散する工程と、超微細セラミック酸化物粉末とセラミックゾル溶液との混合分散液に基板を浸漬して電気泳動法によって成膜して圧電/電歪膜型素子を形成する工程と、圧電/電歪膜型素子を100～600℃で熱処理する工程とを備える。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック構成成分を含む原料を溶媒又は分散媒に溶解又は分散させてセラミック構成成分を含む溶液或いは分散混合物を調製するステップと、上記セラミック構成成分が溶解した溶液或いはそれが分散した分散混合物にクエン酸を添加して混合液を調製するステップと、

上記混合液を100～500℃で熱処理して非爆発的な酸化還元燃焼反応を起こしてセラミック酸化物が飛散しないように形成されて粒子サイズが1μm以下であり、粒径分布の均一な超微細セラミック酸化物粉末を得るステップと、

上記超微細セラミック酸化物粉末を有機分散媒に分散させて分散液を調製するステップと、

水或いは有機溶媒をベースとして上記超微細セラミック酸化物粉末と同一又は類似成分のセラミック構成成分を溶解させてセラミックゾル溶液を調製するステップと、上記超微細セラミック酸化物粉末を分散させた分散液と上記セラミックゾル溶液を混合して分散させるステップと、

上記超微細セラミック酸化物粉末と上記セラミックゾル溶液とを混合した分散液に基板を浸漬して電気泳動法によって成膜して圧電/電歪膜型素子を形成するステップと、

上記形成された圧電/電歪膜型素子を100～600℃で熱処理するステップとを備えてなり、

上記熱処理によって溶媒が除去され、セラミックゾルがセラミック酸化物粒子表面に反応媒体として作用して上記超微細セラミック酸化物粒子間結合が誘導されることを特徴とする、電気泳動成膜法を利用する圧電/電歪膜型素子の低温形成方法。

【請求項2】 上記製造された超微細セラミック酸化物粉末を分散させる前に700～900℃で加熱処理するステップをさらに備えることを特徴とする、請求項1記載の圧電/電歪膜型素子の低温形成方法。

【請求項3】 上記圧電/電歪膜型素子を形成するステップと熱処理するステップとの間に、形成された膜を乾燥するステップとをさらに備えることを特徴とする、請求項1又は2記載の圧電/電歪膜型素子の低温形成方法。

【請求項4】 上記形成された膜を70～100℃で乾燥することを特徴とする、請求項3記載の圧電/電歪膜型素子の低温形成方法。

【請求項5】 上記超微細セラミック酸化物粉末の粒子サイズが0.01～0.1μmであることを特徴とする、請求項1又は2記載の圧電/電歪膜型素子の低温形成方法。

【請求項6】 上記基板としては、金属、高分子性有機化合物、又はセラミックを用いることを特徴とする、請求項1記載の圧電/電歪膜型素子の低温形成方法。

【請求項7】 上記金属としては、ニッケル又はステンレススチールを用いることを特徴とする、請求項6記載

の圧電/電歪膜型素子の低温形成方法。

【請求項8】 上記高分子性有機化合物としては、ポリエステル系、ポリイミド系、又はテフロン系樹脂を用いることを特徴とする、請求項6記載の圧電/電歪膜型素子の低温形成方法。

【請求項9】 上記セラミックとしては、アルミナ(Al_2O_3)、ジルコニア(ZrO_2)、珪素(Si)、炭化珪素(SiC)、窒化珪素(Si_3N_4)、二酸化珪素(SiO_2)、又はガラス系の中から選択されたものを用いることを特徴とする、請求項6記載の圧電/電歪膜型素子の低温形成方法。

【請求項10】 上記超微細セラミック酸化物は、鉛(Pb)、ジルコニウム(Zr)、チタニウム(Ti)を含む成分からできていることを特徴とする、請求項1記載の圧電/電歪膜型素子の低温形成方法。

【請求項11】 上記超微細セラミック酸化物は、PZT、PMN、或いはこれらの固溶体(PZT-PMN)複合酸化物であることを特徴とする、請求項10記載の圧電/電歪膜型素子の低温形成方法。

【請求項12】 上記セラミック酸化物粉末は、ニッケル(Ni)、ランタン(La)、バリウム(Ba)、亜鉛(Zn)、リチウム(Li)、コバルト(Co)、カドミウム(Cd)、セリウム(Ce)、クロム(Cr)、アンチモン(Sb)、鉄(Fe)、イットリウム(Y)、タンタル(Ta)、タングステン(W)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、蒼鉛(Bi)、錫(Sn)、及びマンガ(Mn)の中から選ばれた少なくとも一つの成分をさらに含む組成からできていることを特徴とする、請求項11記載の圧電/電歪膜型素子の低温形成方法。

【請求項13】 上記超微細セラミック酸化物粉末を分散させる有機分散媒としては、アルコール類又はアセトン類を用いることを特徴とする、請求項1記載の圧電/電歪膜型素子の低温形成方法。

【請求項14】 上記超微細セラミック酸化物粉末を分散させる有機分散媒の含量は、セラミック酸化物粉末1グラムに対して1～500mlであることを特徴とする、請求項1記載の圧電/電歪膜型素子の低温形成方法。

【請求項15】 上記セラミックゾル溶液のベースになる有機溶媒としては、酢酸、ジメチルホルムアミド、メトキシエタノール、アルコール類、又はグリコール類の中から選択されたものを用いることを特徴とする、請求項1記載の圧電/電歪膜型素子の低温形成方法。

【請求項16】 上記超微細セラミック酸化物粉末の分散液と上記セラミックゾル溶液とを混合するときにおける上記セラミックゾル溶液の含量は、セラミック酸化物粉末に対して1～500重量部であることを特徴とする、請求項1記載の圧電/電歪膜型素子の低温形成方法。

【請求項17】 上記圧電/電歪膜型素子の厚さは1～100μmであることを特徴とする、請求項1記載の圧電/電歪膜型素子の低温形成方法。

【請求項18】 上記圧電/電歪膜型素子の厚さは5～30μmであることを特徴とする、請求項17記載の圧電/電歪

膜型素子の低温形成方法。

【請求項19】 上記圧電/電歪膜型素子の熱処理温度は150～300℃であることを特徴とする、請求項1記載の圧電/電歪膜型素子の低温形成方法。

【請求項20】 セラミック構成成分を含む原料を溶媒又は分散媒に溶解又は分散させてセラミック構成成分を含む溶液或いは分散混合物を調製するステップと、上記セラミック構成成分が溶解した溶液或いはそれが分散した分散混合物にクエン酸を添加して混合液を調製するステップと、

上記混合液を100～150℃で熱処理して非爆発的な酸化還元燃焼反応を起こしてセラミック酸化物が飛散しないように形成されて粒子サイズが1 μ m以下であり、粒径分布が均一な超微細セラミック酸化物粉末を得るステップと、

上記超微細セラミック酸化物粉末を有機分散媒に分散させて分散液を調製するステップと、

水或いは有機溶媒をベースとして上記超微細セラミック酸化物粉末と同一又は類似成分のセラミック構成成分を溶解させてセラミックゾル溶液を調製するステップと、上記超微細セラミック酸化物粉末を分散させた分散液と上記セラミックゾル溶液を混合して分散させるステップと、

上記超微細セラミック酸化物粉末と上記セラミックゾル溶液とを混合した分散液に基板を浸漬して電気泳動法によって成膜して圧電/電歪膜型素子を形成するステップと、

上記形成された圧電/電歪膜型素子を100～600℃で熱処理するステップとによって作成され、

上記熱処理によって溶媒が除去されて、セラミックゾルがセラミック酸化物粒子表面に反応媒体として作用して上記超微細セラミック酸化物粒子間結合が誘導されることを特徴とする圧電/電歪膜型素子。

【請求項21】 上記超微細セラミック酸化物粉末を分散させる前に、700～900℃で加熱処理するステップをさらに備えることを特徴とする、請求項20記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項22】 上記圧電/電歪膜型素子を形成するステップと熱処理するステップとの間に、形成された膜を乾燥するステップをさらに備えることを特徴とする、請求項20又は21記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項23】 上記形成された膜を70～100℃で乾燥することを特徴とする、請求項22記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項24】 上記超微細セラミック酸化物粉末の粒子サイズは0.01～0.1 μ mであることを特徴とする、請求項20記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項25】 上記基板は、金属、高分子性有機化合物、又はセラミックであることを特徴とする、請求項20記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項26】 上記金属は、ニッケル又はステンレススチールであることを特徴とする、請求項25記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項27】 上記高分子性有機化合物は、ポリエステル系、ポリイミド系、又はテフロン系樹脂であることを特徴とする、請求項25記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項28】 上記セラミックは、アルミナ(Al_2O_3)、ジルコニア(ZrO_2)、珪素(Si)、炭化珪素(SiC)、窒化珪素(Si_3N_4)、二酸化珪素(SiO_2)、又はガラス系の中から選択されたものであることを特徴とする、請求項25記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項29】 上記超微細セラミック酸化物は、鉛(Pb)、ジルコニウム(Zr)、チタニウム(Ti)を含む組成であることを特徴とする、請求項20記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項30】 上記超微細セラミック酸化物は、PZT、PMN、或いはこれらの固溶体(PZT-PMN)複合酸化物であることを特徴とする、請求項29記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項31】 上記セラミック酸化物粉末は、ニッケル(Ni)、ランタン(La)、バリウム(Ba)、亜鉛(Zn)、リチウム(Li)、コバルト(Co)、カドミウム(Cd)、セリウム(Ce)、クロム(Cr)、アンチモン(Sb)、鉄(Fe)、イットリウム(Y)、タンタル(Ta)、タングステン(W)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、蒼鉛(Bi)、錫(Sn)、及びマンガ(Mn)の中から選択された少なくとも一つの成分をさらに備えることを特徴とする、請求項30記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項32】 上記超微細セラミック酸化物粉末を分散させる有機分散媒としては、アルコール類又はアセトン類を用いることを特徴とする、請求項20記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項33】 上記超微細セラミック酸化物粉末を分散させる有機分散媒の含量は、セラミック酸化物粉末1グラムに対して1～500mlであることを特徴とする請求項20記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項34】 上記セラミックゾル溶液のベースになる有機溶媒は、酢酸、ジメチルホルムアミド、メトキシエタノール、アルコール類、又はグリコール類の中から選ばれたものであることを特徴とする、請求項20記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項35】 上記超微細セラミック酸化物粉末の分散液と上記セラミックゾル溶液とを混合するときにおける上記セラミックゾル溶液の含量は、セラミック酸化物粉末に対して1～500重量部であることを特徴とする、請求項20記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項36】 上記圧電/電歪膜型素子の厚さは1～100 μ mであることを特徴とする、請求項20記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項37】 上記圧電/電歪膜型素子の厚さは5～30

μm であることを特徴とする、請求項36記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項38】 上記形成された圧電/電歪膜型素子の熱処理温度は150～300℃であることを特徴とする、請求項20記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項39】 100～500℃の低温に非爆発性酸化還元燃焼反応によって作られるとともに粒子サイズが $1\mu\text{m}$ 以下であり鉛とチタニウムとを基本構成成分とする超微細セラミック酸化物粉末を有機分散媒に分散させて得た分散液と、水或いは有機溶媒をベースとして調剤される上記超微細セラミック酸化物粉末と同一又は類似成分のセラミックゾル溶液とを、混合及び分散させた分散混合物に基板を浸漬して電気泳動法によって成膜して、これを100～600℃で熱処理することにより溶媒を取り除き、セラミックゾルがセラミック酸化物粒子表面に反応媒体として作用して上記超微細セラミック酸化物粒子間結合が誘導されて低温形成されることを特徴とする圧電/電歪膜型素子。

【請求項40】 上記超微細セラミック酸化物粉末を分散させる前に、700～900℃で加熱処理するステップをさらに備えることを特徴とする、請求項39記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項41】 上記圧電/電歪膜型素子を形成するステップと熱処理するステップとの間に、形成された膜を乾燥するステップとをさらに備えることを特徴とする、請求項39又は40記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項42】 上記形成された膜を70～100℃で乾燥することを特徴とする請求項41記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項43】 上記超微細セラミック酸化物粉末の粒子サイズが0.01～0.1 μm であることを特徴とする、請求項39記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項44】 上記基板は金属、高分子性有機化合物、又はセラミックであることを特徴とする、請求項39記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項45】 上記金属はニッケル又はステンレススチールであることを特徴とする、請求項44記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項46】 上記高分子性有機化合物は、ポリエステル系、ポリイミド系、又はテフロン系樹脂であることを特徴とする、請求項44記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項47】 上記セラミックは、アルミナ(Al_2O_3)、ジルコニア(ZrO_2)、珪素(Si)、炭化珪素(SiC)、窒化珪素(Si_3N_4)、二酸化珪素(SiO_2)、又はガラス系の中から選ばれたものであることを特徴とする、請求項44記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項48】 上記超微細セラミック酸化物は、鉛(Pb)、ジルコニウム(Zr)、チタニウム(Ti)を含む組成からできていることを特徴とする、請求項39記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項49】 上記超微細セラミック酸化物は、PZT、PMN、或いはこれらの固溶体(PZT-PMN)複合酸化物であることを特徴とする、請求項48記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項50】 上記セラミック酸化物粉末は、ニッケル(Ni)、ランタン(La)、バリウム(Ba)、亜鉛(Zn)、リチウム(Li)、コバルト(Co)、カドミウム(Cd)、セリウム(Ce)、クロム(Cr)、アンチモン(Sb)、鉄(Fe)、イットリウム(Y)、タンタル(Ta)、タングステン(W)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、蒼鉛(Bi)、錫(Sn)、及びマンガ (Mn)の中から選ばれた少なくとも一つの成分をさらに備えることを特徴とする、請求項49記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項51】 上記超微細セラミック酸化物粉末を分散させる有機分散媒としては、アルコール類又はアセトン類を用いることを特徴とする、請求項39記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項52】 上記超微細セラミック酸化物粉末を分散させる有機分散媒の含量は、セラミック酸化物粉末1グラムに対して1～500mlであることを特徴とする、請求項39記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項53】 上記セラミックゾル溶液のベースになる有機溶媒は、酢酸、ジメチルホルムアミド、メトキシエタノール、アルコール類、又はグリコール類の中から選ばれることを特徴とする、請求項39記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項54】 上記超微細セラミック酸化物粉末の分散液と上記セラミックゾル溶液とを混合するときにおける上記セラミックゾル溶液の含量は、セラミック酸化物粉末に対して1～500重量部であることを特徴とする、請求項39記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項55】 上記圧電/電歪膜型素子の厚さは1～10 μm であることを特徴とする、請求項39記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項56】 上記圧電/電歪膜型素子の厚さは5～30 μm であることを特徴とする、請求項55記載の圧電/電歪膜型素子。

【請求項57】 上記形成された圧電/電歪膜型素子の熱処理温度は150～300℃であることを特徴とする、請求項39記載の圧電/電歪膜型素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、超微細セラミック酸化物粉末と電気泳動成膜法とを使って圧電/電歪膜型素子を低温形成する方法及びその方法によって製造される圧電/電歪膜型素子に関する。さらに詳しくは、クエン酸を燃焼助剤として使って低温での単一工程によって製造された反応性の優れた超微細セラミック酸化物粉末を利用して電気泳動成膜法によって圧電/電歪膜型素子を低温形成する方法及びこの方法によって製造される圧

電/電歪膜型素子に関する。

【0002】

【従来の技術】インク・ジェット・ヘッド、メモリ・チップ、圧電体等のようにセラミックを利用した各種デバイスの原料になるセラミック酸化物粉末は、単位粒子の微細化、粒径分布の均一化等が要求される。これは微細粒子の場合には表面処理によって活性化エネルギーを減らしたり、粒子を帯電させることによって反応性と応用性を良くさせたりすることが出来るからである。

【0003】セラミックを利用して各種の膜型デバイスを製作する際に、基板上に圧電/電歪膜型素子を形成するために、従来は粘度の調節されたセラミックゾルや適切な溶媒で改質されたセラミック酸化物粉末を基板に付着させる方法が主に使われてきた。

【0004】最終的に得られる膜の品質を考えると、セラミックゾル溶液に対して主に使われる方法としてはディップコーティング、スピコーティング、電気化学的な酸化還元法等があり、セラミック酸化物粉末に対して使われる方法としては各種の印刷法、モールドイング法、電気泳動成膜法 (EPD) 等がある。

【0005】電気泳動成膜法 (EPD) は、電気的極性による各成分の極性 (polarization) と固体粒子の積層特性 (stacking property) とを利用して緻密な膜を形成する方法である。

【0006】図2に示したような従来のセラミック酸化物粉末を使った電気泳動成膜工程においては、固相法で製造された平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以上のセラミック粒子を水或いは有機分散媒の中から選ばれた適切な分散媒に分散させた後、pH調節媒体と混合して表面電荷を調節した混濁液 (colloidal suspension) を調製し、この混濁液を利用して帯電状態にあるセラミックが陰極又は陽極へ動くことによって基板に膜が形成され、この膜を 1000°C 以上の熱処理によって成膜して膜が得られる。

【0007】このような電気泳動成膜法は、簡単な装置で面積又は厚さに制限のない高品質の膜を作成することができると言う長所を有する。

【0008】しかしながら、粒径の大きい粉末を使うので、分散性を確保するために分散媒を使って粉末を分散させる操作が別途必要であり、形成された膜の性質がバルクに似ているために、所望のセラミック固有の物性を得る為には高温での熱処理が必要であると言う問題点がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記問題点を解決するために、本発明は、クエン酸を燃焼助剤として使って低温での単一工程によって製造されて粒子サイズが極めて微細であるにもかかわらず反応性が非常に優れた超微細セラミック酸化物粉末を使って電気泳動成膜法と低温熱処理とによって圧電/電歪膜型素子を形成する方法、及びこの方法によって低温形成された圧電/電歪膜型素子

を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、セラミック構成成分を含む原料を溶媒又は分散媒に溶解又は分散させてセラミック構成成分を含む溶液或いは分散混合物を調製するステップと、上記セラミック構成成分が溶解した溶液或いはそれが分散した分散混合物にクエン酸を添加して混合液を調製するステップと、上記混合液を $100\sim 500^{\circ}\text{C}$ で熱処理して非爆発的な酸化還元燃焼反応を起こしてセラミック酸化物が飛散しないように形成されて粒子サイズが $1\mu\text{m}$ 以下であり、粒径分布が均一な超微細セラミック酸化物粉末を得るステップと、上記超微細セラミック酸化物粉末を有機分散媒に分散させて分散液を調製するステップと、水或いは有機溶媒をベースとして上記超微細セラミック酸化物粉末と同一又は類似成分のセラミック構成成分を溶解させてセラミックゾル溶液を調製するステップと、上記超微細セラミック酸化物粉末を分散させた分散液と上記セラミックゾル溶液を混合して分散させるステップと、上記超微細セラミック酸化物粉末と上記セラミックゾル溶液とを混合した分散液に基板を浸漬して電気泳動法によって成膜して圧電/電歪膜型素子を形成するステップと、及び上記形成された圧電/電歪膜型素子を $100\sim 600^{\circ}\text{C}$ で熱処理するステップとを備えてなり、上記熱処理によって溶媒が除去されセラミックゾルがセラミック酸化物粒子表面に反応媒体として作用して上記超微細セラミック酸化物粒子間結合が誘導されることを特徴とする。

【0011】また、本発明の圧電/電歪膜型素子は、セラミック構成成分を含む原料を溶媒又は分散媒に溶解又は分散させてセラミック構成成分を含む溶液或いは分散混合物を調製するステップと、上記セラミック構成成分が溶解した溶液或いはそれが分散した分散混合物にクエン酸を添加して混合液を調製するステップと、上記混合液を $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ で熱処理して非爆発的な酸化還元燃焼反応を起こしてセラミック酸化物が飛散しないように形成されて粒子サイズが $1\mu\text{m}$ 以下であり、粒径分布の均一な超微細セラミック酸化物粉末を得るステップと、上記超微細セラミック酸化物粉末を有機分散媒に分散させて分散液を調製するステップと、水或いは有機溶媒をベースとして上記超微細セラミック酸化物粉末と同一又は類似成分のセラミック構成成分を溶解させてセラミックゾル溶液を調製するステップと、上記超微細セラミック酸化物粉末を分散させた分散液と上記セラミックゾル溶液を混合して分散させるステップと、上記超微細セラミック酸化物粉末と上記セラミックゾル溶液とを混合した分散液に基板を浸漬して電気泳動法によって成膜して圧電/電歪膜型素子を形成するステップと、及び上記形成された圧電/電歪膜型素子を $100\sim 600^{\circ}\text{C}$ で熱処理するステップとを含めて製作され、上記熱処理によって溶媒が除去されセラミックゾルがセラミック酸化物粒子表面に反

応媒体として作用して上記超微細セラミック酸化物粒子間結合が誘導されることを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】まず、図1を参照しながら、本発明の圧電/電歪膜型素子の製造に用いられる原料と超微細セラミック酸化物粉末の製造方法に関して説明する。

【0014】本発明の超微細セラミック酸化物粉末の製造方法は、セラミック構成成分を含む原料を溶媒又は分散媒に十分に溶解或いは均一に分散させてセラミック構成成分を含む溶液或いは分散混合物を調製するステップと、上記セラミック構成成分が溶解した溶液或いはそれが分散した分散混合物にクエン酸を添加して混合液を調製するステップと、上記セラミック構成成分が溶解又は分散された溶液又は分散混合物に対して上記セラミック構成成分の陰イオンと酸化一還元燃焼反応を起こすために必要な量以上のクエン酸を添加して混合液を調製するステップと、及び上記混合液を100～500℃で熱処理するステップとを備える。700～900℃で熱処理して結晶性を高めるステップとをさらに備えることができる。

【0015】セラミック構成成分を含む原料としては、セラミック構成成分の酸化物、炭酸化物、窒酸化物等のセラミック構成成分と有機物又は無機物との塩、又はセラミック構成成分の錯体の中から選択して用いられる。

【0016】上記セラミック構成成分としては、鉛(Pb)、チタニウム(Ti)を基本構成成分とする圧電/電歪セラミック成分を用いるのが望ましい。

【0017】特に上記セラミック構成成分としては、鉛(Pb)、ジルコニウム(Zr)、チタニウム(Ti)、或いは鉛(Pb)、ジルコニウム(Zr)、チタニウム(Ti)/鉛(Pb)、マグネシウム(Mg)、ニオブ(Nb)を含む成分で出来たものを用いるのが好ましい。

【0018】セラミック構成成分を含む原料を溶解又は分散させる為の溶媒又は分散媒としては、水或いは有機溶媒の中から、セラミック構成成分を含む原料を溶解又は分散させることのできるものを一つ以上が選択されて用いられる。有機溶媒としては、酢酸、ジメチルホルムアミド、メトキシエタノール、アルコール類、グリコール類等が主に用いられる。

【0019】燃焼助剤としては、燃焼反応を起こせる有機化合物であるクエン酸が用いられる。従来の方法にクエン酸は燃焼助剤としてではなく錯物形成体(complexing agent)として反応の均質性を付与するために用いられる。ベチニ方法の様な工程に応用されて来たので、クエン酸の可燃性と錯物形成効果とを利用することによって速度調節の可能な燃焼反応を誘発させることができる。

【0020】セラミック構成成分が溶解又は分散された溶液又は分散混合物にクエン酸を添加して混合液が調製される。添加されるクエン酸の量は、上記セラミック構

成成分の陰イオンと酸化一還元燃焼反応を起こすのに必要な量以上にする。添加されるクエン酸の量に依存して反応の進行速度が調節される。

【0021】クエン酸を加えて混ぜた混合液が100～500℃で熱処理される。熱処理温度が高いほどセラミック相の結晶性は高まる。熱処理温度が100℃以上であれば、クエン酸の燃焼反応は十分に始まる。また、500℃で熱処理しても反応は起きるが、これ以上の温度で熱処理するのは、従来の方法と比べてほとんど無意味である。

【0022】さらに好ましくは、150～300℃で熱処理される。この温度範囲は、相当に低温での熱処理であるにもかかわらず、セラミック相の結晶性を適切に確保することができる。

【0023】上記混合液を熱処理して溶媒又は分散媒を蒸発させれば、加えられたクエン酸が還元性燃焼助剤として作用して上記セラミック構成成分の陰イオンと共に非爆発的な酸化一還元燃焼反応を起こして取り除かれ、この時に発生する反応熱によってセラミック酸化物が飛散することなく形成される。

【0024】このような反応にて上記セラミック構成成分以外の成分は十分な時間の燃焼反応によって除かれるから、不純物の残留しない高純度の超微細セラミック酸化物粉末が形成される。

【0025】上記方法で作られた超微細セラミック酸化物粉末は、粒子サイズが1μm以下、殊に0.01～0.1μmである極く微細で粒径分布の均一な粉末であって、基本粒子(primary particles)が独立体〔弱い凝集体(soft aggregate)〕形態で存在して完全に燃焼されたセラミック相であるのでさらに加熱処理によっても重量が減らない。

【0026】表面の反応性が優れているので低温熱処理だけでも形成が可能であるから振動板の自由度が高く、振動板に印刷する方法或いはコーティングする方法等を様々に適用することができる。

【0027】作成された超微細セラミック酸化物粉末の結晶性を高めるために、作成された超微細セラミック酸化物粉末を700～900℃でさらに熱処理するステップを備えることも出来る。

【0028】超微細セラミック酸化物粉末を用いて電気泳動成膜法によって圧電/電歪膜型素子を低温形成する方法について説明する。電気泳動成膜法による圧電/電歪膜型素子の低温形成工程が図3に図示されている。

【0029】セラミック酸化物粉末は、それ自体の反応性を考慮して低温形成が可能なシステムを確保する為には微細な粉末を用いるのが効果的であるから、上記方法によって作られた超微細セラミック酸化物粉末を用いる。

【0030】上記方法によって作られた超微細セラミック酸化物粉末は、セラミック粒子のサイズが小さく、粒度分布が均一であるにもかかわらず、空隙が無いから粒

子間の結合力の最大である理想的な成膜結果を得ることができる。

【0031】ここで、超微細セラミック酸化物粉末としては、PZT、PMN、或いはこれらの固溶体(PZT-PMN)複合酸化物を用いるのが好ましい。

【0032】また、上記超微細セラミック酸化物粉末は、ニッケル(Ni)、ランタン(La)、バリウム(Ba)、亜鉛(Zn)、リチウム(Li)、コバルト(Co)、カドミウム(Cd)、セリウム(Ce)、クロム(Cr)、アンチモン(Sb)、鉄(Fe)、イットリウム(Y)、タンタル(Ta)、タングステン(W)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、蒼鉛(Bi)、錫(Sn)、及びマンガン(Mn)の中から選ばれた一つ以上の成分をさらに含むことができる。

【0033】理想的な成膜状態へ近づくけれども粒子間の空隙は存在するはずであるから、これに従って起る様になる緻密性問題を改善する為に、超微細セラミック酸化物粉末を有機分散媒に分散させた分散液と、その超微細セラミック酸化物粉末と同一又は類似組成のセラミックゾル溶液とを別々に調剤する。

【0034】超微細セラミック酸化物粉末は有機分散媒に分散されて用いられるので、この時に有機分散媒としてはメトキシエタノール等のアルコール類やアセチルアセトン等のアセトン類等が主に用いられる。

【0035】この時に用いられる有機分散媒の含量は、超微細セラミック酸化物粉末1グラムに対して1~500mlとするのが望ましい。これは、有機分散媒の含量は超微細セラミック酸化物粉末1グラムに対して1ml未満であれば適切に分散されないし、その含量が500mlを超えれば超微細セラミック酸化物粉末が稀釈されて粘度が非常に低くなるからである。

【0036】セラミックゾル溶液は水或いは有機溶媒をベースにして作られるので、この時にベースにされる有機溶媒としては様々なものが用いられるが、主として酢酸、ジメチルホルムアミド、メトキシエタノール、アルコール類、グリコール類等を用いることが好ましい。

【0037】別途作成された超微細セラミック酸化物粉末の分散液と上記セラミックゾル溶液とが混合される。これら二つの液を混合する時上記セラミックゾル溶液の含量は超微細セラミック酸化物粉末に対して1~500重量部にするのが望ましい。

【0038】超微細セラミック酸化物粉末をセラミックゾル溶液と共に混ぜれば、成膜後に生ずる空隙の大部分がセラミックゾルによって充たされるようになる。成膜後の熱処理過程において、ゾルがセラミック粒子に変換されるために、空隙が大幅に減る。

【0039】セラミックゾルはそれ自体が電荷を帯びており、超微細セラミック酸化物粉末と溶媒もろに対して親和性あるために、別の操作或いはpH調節媒体のない場合でも分散液の安定化と超微細セラミック酸化物粉末の表面処理とが可能である。

【0040】超微細セラミック酸化物粉末とセラミックゾル溶液とを混ぜた混濁液中に、基板を取り付けた作業電極と対向電極とを浸たして通電させると、混濁液の分極された超微細セラミック酸化物粉末とセラミックゾルとが作業電極へ移動して作業電極に付着された基板に膜が形成される。

【0041】振動板としては金属、樹脂類の高分子性有機化合物又はセラミックを用いることができる。

【0042】ここで、金属としてはニッケル又はステンレススチールが主に用いられ、樹脂類の高分子性有機化合物としてはポリエステル系、ポリイミド系、又はテフロン系樹脂が主に用いられ、セラミックとしてはアルミナ(Al_2O_3)、ジルコニア(ZrO_2)、珪素(Si)、炭化珪素(SiC)、窒化珪素(Si_3N_4)、二酸化珪素(SiO_2)、又はガラス系が主に用いられる。

【0043】ここで、基板上に全体的に膜を形成した後に後加工することも出来、基板上にスクリーン、モールド、或いはマスクを設置してから、所望の形態をした圧電/電歪膜型素子を形成することも出来る。

【0044】ここで、圧電/電歪膜型素子は、1~100 μm 厚さで形成するのが望ましく、5~30 μm 厚さで形成するのがさらに好ましい。

【0045】形成された膜は100~600℃で熱処理して、残存した溶媒を取り除き、含有ゾルをセラミック微細粒子へ変換させる。このような熱処理によって溶媒が取り除かれ、セラミックゾルが酸化物粒子の表面に反応媒体として作用して上記超微細セラミック酸化物粒子間の結合が誘導される。

【0046】100~600℃の低温熱処理だけでも反応が十分に起るのは、超微細セラミック酸化物粉末とセラミックゾル溶液のセラミック構成原料とが結合する様な相互間の反応によって焼成と同じ様な反応が起りうるからである。又加えられた有機物質等もこのような熱処理過程中に除かれる。

【0047】特に、高分子性有機化合物の場合、500℃以上で熱処理すると基板が損傷してしまう。そのために、基板として高分子性有機化合物を用いる場合には100~300℃の熱処理が望ましい。

【0048】150~300℃で熱処理することがさらに好ましい。この温度範囲は相当に低温での熱処理であるにもかかわらず、圧電/電歪膜型素子の結晶性と形成性とを適切に確保することができる。

【0049】圧電/電歪膜型素子を形成した後に熱処理前に、形成された圧電/電歪膜型素子を乾燥するステップとを追加することも出来る。この時の圧電/電歪膜型素子の乾燥は70~100℃とするのが望ましい。

【0050】このような方法で作られた圧電/電歪膜型素子は、低温で熱処理したにもかかわらずセラミックとしての本来の特性を有する。

【0051】以下に、本発明の実施形態を詳細に説明す

る。ただし、以下の実施形態は本発明を例示するものであって、本発明の範囲を限定するものではない。

【0052】(実施例1) PZT/PMN微細粉末1グラムをメトキシエタノール300mlとアセチル・アセトン20mlに加え、この混合液にPZTゾル1グラムを加えた後に、超音波発生器で30分間分散させた。その後、これを磁気攪拌機(magnetic stirrer)で攪拌した。

【0053】シリコン基板とマスクとが取り付けられたSUS-316L板を作業電極とし、これと同じ面積のSUS板を対向電極として準備する。作業電極と対向電極とを分散液に入れたあと、電源に連結して70V、0.03Aで10分間電気泳動させて、成膜を行った。

【0054】成膜の完了した作業電極を回収して、基板をSUS板から離してマスクを除いた。

【0055】パターン形成された基板をチャンバーに入れて100℃で加熱乾燥し、その乾燥された基板を300℃、2時間の条件で熱処理する。その後、上部電極でアルミニウムを真空成膜し、電圧を印加して圧電現象による基板(振動板)変位を測った。

【0056】振動板変位で代表される圧電特性は、従来の方法によって作られた圧電/電歪膜型素子と比べて優れていた。

【0057】(実施例2) PZT/PMN微細粉末1グラムをメトキシエタノール300mlとアセチル・アセトン20mlに加える。この混合液にPZTゾル4グラムを加えた後、超音波発生器で30分間分散させた。この後、これを磁気攪拌機で攪拌した。

【0058】ニッケル基板とマスクとが取り付けられた

SUS-316L板を作業電極とし、これと同じ面積のSUS板を対向電極として準備した。作業電極と対向電極とを分散液に入れたあと、電源に連結して70V、0.03Aで10分間電気泳動させて、成膜を行った。

【0059】成膜の完了した作業電極を回収して基板をSUS板から離して、マスクを取り除いた。

【0060】パターン形成された基板をチャンバーに入れて70℃で加熱乾燥する。その乾燥された基板を300℃で2時間熱処理した後、上部電極でアルミニウムを真空成膜し電圧を印加して圧電現象に依る基板(振動板)変位を測った。

【0061】振動板変位で代表される圧電特性は、従来の方法によって作られた圧電/電歪膜型素子と比べて優れた。

【0062】

【発明の効果】 上述したように、本発明は、超微細セラミック酸化物粉末を用いているために電気泳動成膜工程で必要なエネルギーが減り、低温処理だけでも粒子が極めて緻密に充填された圧電/電歪膜型素子の形成が可能であるから、製作工程の低エネルギー化を達成することができる。

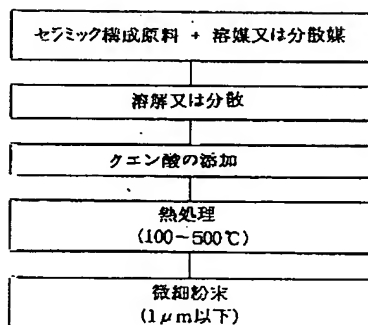
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に用いられる超微細セラミック酸化物粉末の製造工程図である。

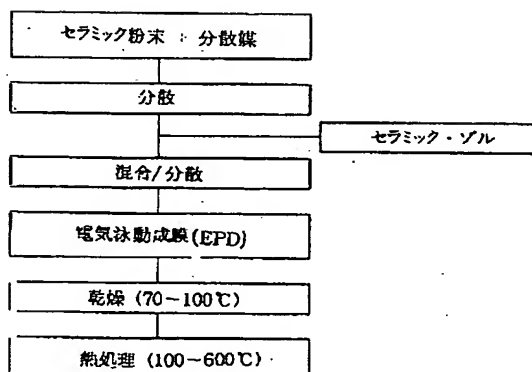
【図2】 従来の電気泳動成膜法を利用する圧電/電歪膜型素子の作成工程図である。

【図3】 本発明に係る電気泳動成膜法を利用する圧電/電歪膜型素子の低温形成法の工程図である。

【図1】



【図3】



【図2】

